様式Ｃ－１９

# 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成　25　年　5　月　31 日現在

機関番号：８２６２６
研究種目：若手（B）
研究期間：2009～2012
課題番号：21710023
研究課題名（和文）海洋における真の密度測定

研究課題名（英文）　Determination of density of seawater

研究代表者
鶴島　修夫（TSURUSHIMA　NOBUO）
独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員
研究者番号：40357538

研究成果の概要（和文）：海水の密度測定法について、試料導入のためのシリンジ容器の検討、試料導入部の改良、船上測定の精度水銀添加による密度変化の確認、試料保存容器の検討を行い、高精度かつ実用的な測定方法として確立した。西部北太平洋における観測を行った結果、同海域における過剰分密度（真の密度と塩分・温度からの計算値との差）の空間分布を詳細に明らかにすることができ、ケイ酸塩との相関式を高精度に求めることが可能となった。

研究成果の概要（英文）：The method of determination for density of seawater was improved through the selection of appropriate syringe, reconstruction of the pathway of sample introduction, selection of appropriate bottle for sample storing, etc. Investigation of Spatial distribution of excess density in the western North Pacific by this high precision method suggested high correlation between the density and the concentration of silicate.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合　計 |
|---|---|---|---|
| 2009 年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 2010 年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 2011 年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 2012 年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 総　計 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：化学海洋学
科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析
キーワード：海洋、密度、海水、ケイ酸、塩分

## １．研究開始当初の背景

海水の密度は、海洋学における最も重要かつ基本的なパラメータである。海洋循環を明らかにするための物理モデルでは、当然ながら海水の密度を基に計算を行っている。また、等密度面混合や表層密度躍層の形成などは、海洋における化学・生物学的な物質循環に大きな影響を与えている。

このように海洋研究に欠かせないパラメータである密度だが、現代の海洋観測では直接測定されることはほとんどない。海水の密度は、水温、塩分、圧力の関数として表すことが出来るので、これらのパラメータを正確に測定すれば良いからである。これは、海水の塩組成がほぼ一様であるという知見に基づいている。実験的に求められた状態方程式としてユネスコの提案した「国際海水状態方程式 1981」が世界的に広く使用されてきた。ここで問題となるのが海水の塩組成の均一性である。ナトリウムやマグネシウムなど、

海水の塩分を構成する主要なイオンは平均滞留時間が海水のそれよりも十分長く、組成比としてどの海洋でも有意な変化が無いと言える。一方で生物活動に関わる物質については、生物起源物質の生成・分解により系から除かれたり、加えられたりするので、海水循環のタイムスケールと比べて平均滞留時間が短い。これにより、塩組成が微妙に変化し、上記の状態方程式で求められる密度とのズレが生じる。これについては、Millero et al. (1978)他による報告があり、計算値と真の密度の偏差は 0.02 kg $m^{-3}$ に達することが確かめられている。

近年は地球シミュレータなどコンピュータの高性能化に伴い、物理モデルの高解像度化が著しく、鉛直分解能が 50～100 層の詳細な計算が行われるようになってきている。今後ますますこの傾向は強まり、より分解能の高いモデル計算が行われていくであろう。当然、実海洋における密度分布についても、高分解能であるとともに、高精度なものが必要になる。温度、塩分圧力から計算される密度と現実の密度との偏差について、統合的な考慮が必要な時期に来ていると考えられる。

２．研究の目的

上記のような密度の偏差が海洋循環に与える影響を正確に評価するために、出来る限り正確な“真の”密度を測定し、分布を明らかにしておくことが必要である。

北太平洋域については、先行研究において、一部の海域のデータ(北緯 35 度の数測点)しか存在していなかった。密度偏差が大きいと思われる太平洋亜寒帯域を含めて、統合的なデータセットが必要と考えられる。

本研究では、高精度かつ実用的な密度の測定方法を確立し、北太平洋域における密度偏差の分布データを拡充することを目的とした。

３．研究の方法

（１）高精度測定法の確立

本研究ではまず、高精度な密度の測定方法を確立する。測定装置の精度確認とともに、サンプリング・保存方法の検討を行い、実用的な測定法として、ルーチン的な観測を行うための方法を確立する。これにより、0.002 kg $m^{-3}$ の測定精度を目指す。

測定装置としては、アントンパール社製の振動式密度計 DMA-5000M を用いる。カタログスペック上は 0.001 kg $m^{-3}$ の再現性での測定が可能であり、実用的な測定器でこれを上回るものはない。実海洋で予想される密度の偏差は最大でも 0.025kg $m^{-3}$ 程度であり、この一桁下の密度の変動を検出できる機種として、本機が優れていると考えられた。1 回の測定に必要な試料の量は数 ml 程度で、あらかじめ試料水温を調整しておけば 5 分前後で測定できる。

検討項目は下記の通りである。

① 測定装置の標準的な使用方法による精度確認および問題点抽出。
② 試料導入のためのシリンジ容器の検討
③ 試料導入部の改良
④ 船上測定の精度
⑤ 水銀添加による密度変化の確認
⑥ 試料保存容器の検討

（２）実海域における密度測定

西部北太平洋域における観測を行い、その空間分布を把握するとともに、先行研究で示されているケイ酸塩との相関等について解析を行った。

４．研究成果

（１）密度測定法の確立

①測定装置の標準的な使用方法による精度確認および問題点抽出

まず、測定装置に取扱説明書に従って、標準的な使用方法により水試料または海水試料を測定し、精度などを確認するとともに、問題点を抽出した。

測定装置は、再現性としては 0.001 kg $m^{-3}$ が可能としているものの、正確さとしては 0.005 以内としており、本研究で目標としている正確さ 0.002 以内の測定は想定されていない。試料の取り扱い・導入方法などはあくまで仕様を満たす範囲でできるだけ簡素な方法が記載されていると考えられた。

結果として、純水（ミリポア社製純水製造装置によるミリ Q 水）と海水試料の分析において、再現性としては最高のコンディションでは 0.001 kg $m^{-3}$ 以下の測定が可能であることがわかった。

しかしながら、いつでもこの最高精度の測定が実現できるわけではなく、同じ操作を行っていてもばらつきが大きくなったり、値がシフトしたりする現象がみられ、0.01 kg $m^{-3}$ 程度の変動が確認された。

このため、下記の②③の検討を行った。

②試料導入のためのシリンジ容器の検討

当初、試料導入のためのシリンジ容器としては、経済性と操作の簡便化のため、ディスポーザルタイプのプラスチックシリンジを使用していた。カタログスペック上はグリースレスで試料への溶出がないと考えられたためである。

しかしながら、新品のこれらのプラスチックシリンジを使用し純水を測定すると、純水の物性値よりも明らかに（0.01 kg $m^{-3}$ 以上）高い密度の値となった。さらに同じシリンジで繰り返し測定することで、徐々に純水本来の値に近づいていった。さらに、別の新品の

シリンジを封切り使用すると、最初は高い値を示し、徐々に純水本来の値に近づいていくという同様の現象がみられた。

おそらく、ある種のグリースレスプラスチックシリンジからは、一般的な使用や基準では問題にならない程度の溶出または試料の微少な汚染が生じることがあり、高精度な密度の測定においてはこれが検出されてしまうものと思われる。

代替としては、ガラスシリンジを用いることとした。これにより、上記のような現象は起こらず、安定して高精度な測定を行うことが可能となった。ガラスからはケイ素等の溶出が起こる可能性があるが、試料容器から試料を吸い取り、測定装置に導入するまでの短時間では全く問題にならないことがわかった。

③試料導入部の改良

上記②の改善を行ったが、まだ測定値が安定しない現象が度々現れた。原因は、試料導入の方法にあった。振動式密度計は試料の入り口と出口があるだけのシンプルな導入部の構造で、内部の振動管につながっている。標準的な測定手法では、試料の入り口にシリンジを接続して試料を導入し、シリンジは指しっぱなしにしたまま測定する。出口は排水瓶に排水するためのチューブが挿入されており、これもつなぎっぱなしである（図 1)。詳細な検討の結果、シリンジに残る試料と、出口側のチューブに残る試料の量によって、測定値が有意に変動することがわかった。変動幅は最大で±0.05 kg $m^{-3}$程度である。

**図 1:標準的な測定手法の場合の試料導入部**

上述の通り、試料導入部は内部の振動管に直結しているため、その外側のジョイントにつながるシリンジとチューブに試料が残り負荷がかかる場合に、振動数の変化が起こると考えられる。測定に非常に熟練してくると、シリンジとチューブに残る試料の量が一定してくるため、装置のポテンシャル通りの高精度測定が可能となるが、そうでない場合には、大きなばらつきや不正確な値となって測定される。

そこで、導入部外部の状態を常に一定とするため、導入部ジョイントにミニチュアイナートバルブ（ハミルトン社製）を接続し、測定時にはシリンジと排水チューブから装置を切り離すこととした（図 2)。

**図 2:改善した導入部**

試料を導入した後は、導入側のバルブを閉じ、シリンジを外す。排水側は排水チューブを外し、開放とする。これにより、導入部ジョイントにかかる負荷が一定となり、常時安定して最高精度での測定を行うことが可能となった。

④船上測定の精度

以上の改良を経て、陸上では安定して高精度測定を行うことが可能となった。海水の密度は試料水中の微生物による有機物分解などによって変化する可能性がある。そのため、密度の測定は試料採取後できるだけ速やかに行うことが望ましい。そこで、船上での測定精度について検討した。

船上実験室に振動式密度計を設置し、純水を繰り返し測定したところ、停船時、波が無く、船の動揺がほとんど無い状況では、陸上研究室と同様に 0.001 kg $m^{-3}$以下の再現性での測定が可能であった。

しかしながら、航走時、波も高く、動揺がある状況では、船の揺れに同期して密度の測定値が時々刻々と変動し、安定しなかった。変動幅は±0.004 kg $m^{-3}$に達した。

この結果、安定時には船上測定も可能であるものの、原則としては試料を持ち帰り測定することとした。

⑤水銀添加による密度変化の確認

通常の海水サンプルで保存が短期間であれば生物活動による影響は小さいと思われるが、沿岸海水など広範な海域に対応するためのオプションとして、水銀添加の可能性を検討した。

塩化水銀溶液を準飽和と言える 3g/100ml に調整したところ、その密度は 1.0022330 g $cm^{-3}$であった。単純混合を仮定すると、サンプル容量に対して 0.01%の添加であれば、通常の

海水では測定精度以下の変動に抑えることが出来る。実サンプルへの添加を行ったところ、水銀を加えていないサンプルと有意な差は無かった。

⑥ 試料保存容器の検討

上記の通り、海水の密度の測定に関しては、試料の保存が必要となることから、これに適した保存瓶の検討を行った。

密度測定用の試料保存には、塩分測定の場合と同じく、蒸発等を防ぐために、高い密閉性が求められる。これには気体透過が起こらないガラス容器が適していると思われるが、ガラス質そのものが弱アルカリの海水に溶解し、試料中のケイ酸塩濃度が増加することはよく知られている。単純な計算では、ケイ酸塩濃度 17 μM の増加によって、0.000001 g $cm^{-3}$ の密度増加となるため、ガラスからのケイ酸塩溶出による密度の増加は無視できない。

基材としては 125 ml のクリンプトップガラスバイアル瓶を用いた。瓶の蓋には気密性を重視し、ブチルゴムの接液部にテフロンコーティングを施したものを用いた（瓶、蓋ともマルエム社製市販品）。

この基材の内面をシリコーン、ウレタンおよびフッ素樹脂の薄膜（膜厚 数μm以下）でコーティングした瓶を試作した。コーティングは専門のメーカーに依頼した。

また、フッ素樹脂については、膜厚数十～100 μm 以上となる肉厚コーティングを内面に施した瓶を別途専門コーティングメーカーに依頼し作成した。フッ素樹脂としては PFA, ETFE 等数種類を用いた。

性能評価としては、単純な溶出実験を行った。栄養塩濃度の低い太平洋亜熱帯域の表面水を各試作瓶につめ、数日から数ヶ月室温または 40℃の恒温槽に放置し、海水中のケイ酸塩濃度を測定した。

比較対象として、未加工のガラス瓶および石英製のバイアル瓶についても同様の試験を行った。

また、コーティングの耐久性については数ヶ月海水を入れて放置するとともに、水道水と海水を瓶に詰めて 1-2 時間超音波洗浄器にかけ、1 日間放置する試験を行った。

溶出試験の結果、未加工のガラス瓶では 40℃下では 1 ヶ月で 50 μM 以上のケイ酸塩濃度増加がみられた。これに対し、薄膜のシリコーン、ウレタンおよびフッ素樹脂コーティングを施した瓶については、未加工のガラス瓶に比べるとやや溶出が抑えられるものの、40℃下ではやはり 1 ヶ月で 50 μM 以上のケイ酸塩濃度増加が起こるものがあった。これらの薄膜コーティング瓶はガラスからのアルカリ溶出については大きく低減できるとされているが、ガラスの主成分であるケイ素に関しては必ずしも溶出が抑えられないことがわかった。原因としては、膜厚 数μm 以下の薄膜であるため、ピンホールが存在し、試料水が一部のガラス面に直接触れるためと考えられる。

一方、各種フッ素樹脂の厚膜コーティングを施した瓶についてはほとんどの瓶で、試験期間において、ケイ酸塩の増加を検出できなかった。厚膜とすることでピンホールが減少し、試料水がガラス面に触れることがほぼ無くなったためと考えられる。

石英製のバイアル瓶については、未加工瓶と同様かそれ以上のケイ酸塩の溶出が検出された。

厚膜コーティング瓶の耐久試験については海水を瓶に詰めて半年後に瓶の底面からフッ素樹脂膜の剥離が認められた。超音波洗浄を行った瓶についても同様の現象が認められた。一般的にフッ素樹脂は高温で焼き付けるため、常温に戻したときに、常に収縮しようとする応力が残存する。瓶の底面の内面周縁部ではその力がフッ素コーティングを剥離する方向に働くため、時間の経過や超音波などの刺激をきっかけに剥離が起こってしまうと考えられる。ガラスとフッ素樹脂の密着性の向上などにより改善することが必要であるが、剥離が起こってもコーティング層が厚く形状が保たれるため試料の保管には支障がないことがわかった。

（２）実海域における密度測定

北海道大学おしょろ丸の 2011 年 7～8 月の研究航海により太平洋行きの海水試料を採取した。採取は東経 155 度線上の北緯 35-44.5 度の間で 11 の測点で行った。海水試料は 30ml の内面フッ素コートガラスボトルに採取し、陸上研究室に持ち帰った。原則保存は冷蔵で行い、一ヶ月以内に測定した。測定時水温は 20℃とした。この観測においては、前述の厚膜内面コーティングボトルは開発中であったため、市販の薄膜コーティングボトルを用いた。

密度の測定に用いた試料を分取し、栄養塩オートアナライザー（ビーエルテック社 Quaatro）で硝酸塩、リン酸塩、亜硝酸塩、ケイ酸塩の各濃度を測定した。

密度測定用試料とは別に、塩分、栄養塩および全炭酸・アルカリ度測定用にサンプルを採取しており、陸上研究室でこれらの濃度測定を行った。

20℃における密度の測定結果（図 3）はほぼ同時に測定された塩分から計算された値と同様の傾向で、一般的な分布を示した。

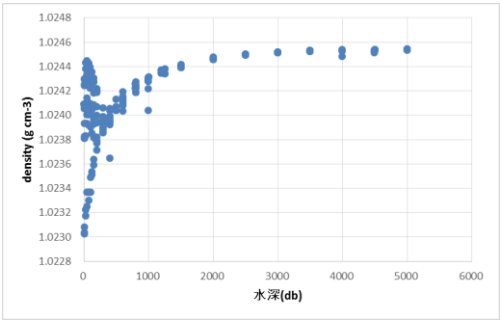


図 3:全測点の密度の鉛直分布

一方、密度測定用試料のケイ酸塩濃度は、現場海水そのもののケイ酸塩濃度よりも高い傾向が見られた。この観測に用いたのは薄膜コーティングのガラスボトルであったため、前述の実験の通りケイ素の溶出が抑えられなかったためと考えられる。密度が高くなった試料については、ケイ酸塩濃度が単純に元の海水に添加されて増加したと仮定し、その分の密度上昇を計算により補正した。

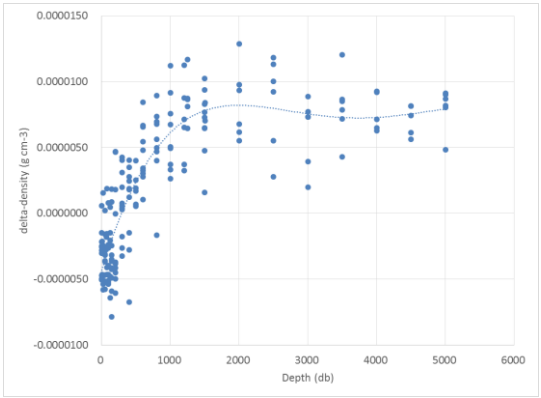


図 4:過剰分密度(実測値－計算値)の鉛直分布(全測点)

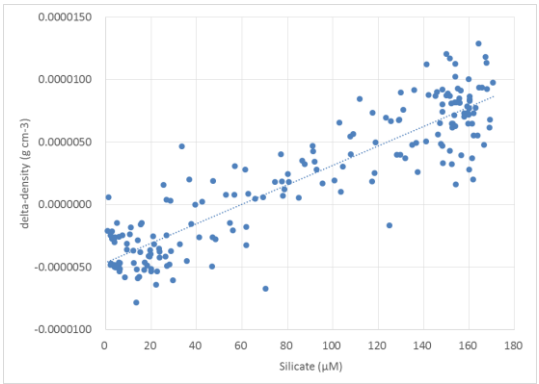


図 5:過剰分密度とケイ酸塩濃度の関係(全測点)

その結果、過剰分密度の鉛直分布は図 4 のようになった。表層で小さく、深層で大きくなること、またその変動幅は先行研究と一致した。高精度かつ空間的に高密度な観測により、中層で最大となるイメージがよりクリアになるなど、過剰分密度の分布をより詳細に把握することができた。

過剰分密度と各化学パラメータの相関を解析したところ、先行研究と同じくケイ素濃度との相関が最も高く（図 5)、傾きもほぼ同様であった。標準誤差は 0.002 kg $m^{-3}$ となり、Millero et al.(2008)のインド洋、太平洋データの解析値に比べ約 2 分の 1 と向上し、より正確な密度の推定に資するデータが得られた。

５．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計２件）

① 鶴島修夫、海水の精密分析試料の保存に適した極低溶出容器の試作、海洋理工学会平成 25 年度春季大会講演論文集、査読無、2013、91-92

② 鶴島修夫、今井圭理、成田尚史、海水の密度測定法の検討、海洋理工学会平成 22 年度春季大会講演論文集、査読無、2010、85-86

〔学会発表〕（計２件）

① 鶴島修夫、海水の精密分析試料の保存に適した極低溶出容器の試作、海洋理工学会平成 25 年度春季大会、2013 年 5 月 21 日、東京海洋大学（東京都）

② 鶴島修夫、今井圭理、成田尚史、海水の密度測定法の検討、海洋理工学会平成 22 年度春季大会、2010 年 5 月 17 日、東京海洋大学（東京都）

６．研究組織

(1)研究代表者

鶴島　修夫　（TSURUSHIMA NOBUO）
独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員
研究者番号：40357538